

A1

ELECTRODE MATERIAL FOR RECHARGEABLE BATTERIES AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

特許公報番号 JP2000515300 (T)

公報発行日 2000-11-14

発明者:

出願人

分類:






— 国際: **C01G53/00; H01M4/48; H01M4/485; H01M4/52; H01M4/525; H01M4/02; H01M4/50; H01M4/505; C01G53/00; H01M4/48; H01M4/52; H01M4/02; H01M4/50; (IPC1-7): C01G53/00; H01M4/02; H01M4/58**

— 欧州: H01M4/485; H01M4/525; Y02E60/12B

出願番号 JP19980501990T 19970609

優先権主張番号: WO1997CA00398 19970609; US19960663952 19960614

他の公開

 WO9749136 (A1)
 ZA9705156 (A)
 US6881520 (B1)
 TW420887 (B)
 KR20000016626 (A)

次へ >>

下記の要約はありません JP 2000515300 (T)

対応特許の要約 **WO 9749136 (A1)**

There is provided a series of novel particulate stabilized lithiated compounds which can be utilized as cathodic materials in lithium ion battery cells. Each particle of the material defines an inner lithiated metal oxide core which acts as an intercalation cathode. A lithium ion conductor coating surrounds the core to stabilize the latter and to improve the electrochemical properties of the material.

espacenet データベースから供給されたデータ — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2000-515300
(P2000-515300A)

(43)公表日 平成12年11月14日(2000. 11. 14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21)出願番号 特願平10-501990
(86) (22)出願日 平成9年6月9日(1997. 6. 9)
(85)翻訳文提出日 平成10年12月14日(1998. 12. 14)
(86)国際出願番号 P C T / C A 9 7 / 0 0 3 9 8
(87)国際公開番号 W O 9 7 / 4 9 1 3 6
(87)国際公開日 平成9年12月24日(1997. 12. 24)
(31)優先権主張番号 0 8 / 6 6 3 , 9 5 2
(32)優先日 平成8年6月14日(1996. 6. 14)
(33)優先権主張国 米国 (U S)
(81)指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I T , L
U , M C , N L , P T , S E) , A U , C A , C N , D
E , F I , G B , I L , J P , K R , L U , M X , S G

(71)出願人 エヌ. ブイ. ユニオン ミニエール エ
ス. エイ.
ベルギー, B-1000, ブリュッセル, マレ
通り31
(72)発明者 リー・ウ
カナダ, アルバータ, エドモントン, エー
カーズヴィレッジ, 119ブロック, 49号
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 再充電可能なバッテリーの電極物質とその調製

(57)【要約】

リチウムイオン電池のカソード物質として用いられる一連の新規な粒子状の安定化した酸化リチウム化合物を提供する。その物質の各粒子は挿入カソードとして機能する内部の酸化リチウム化金属酸化物のコアをもつ。リチウムイオン伝導体が安定化のためにそのコアを囲み、カソード物質の電気化学的特性を改善する。

【特許請求の範囲】

1. 再充電可能なりチウム電気化学的電池に使用されている微粒子からなるカソード物質であって、

挿入カソードとして機能する酸化リチウム遷移金属酸化物コアと、

前記コアと接触し、電子伝導特性を有し、前記コアを安定化する機能とそれによってあらかじめ前記カソード物質に電気化学的特性を賦与するリチウムイオン導電体と、

を含むことを特徴とするカソード物質。

2. 前記酸化リチウム遷移金属酸化物コアの遷移金属が周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII属からなるグループから選ばれた1またはそれ以上の金属である請求項1記載のカソード物質。

3. 前記コア物質遷移金属はニッケル、マンガン、コバルト、クロミウム、バナジウム、チタニウム、鉄とその混合物からなるグループから選ばれたものである請求項1記載のカソード物質。

4. 前記コア物質がリチウム、ニッケルの二酸化物または $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0$) の型を持つリチウム、ニッケル、コバルトの二酸化物及びその混合物からなる請求項1記載のカソード物質。

5. 前記イオン伝導体は、リチウム金属酸化物またはリチウム混合金属酸化物であり、そこでその遷移金属は金属が周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII属とアルミニウム、硼素からなるグループから選ばれた酸化リチウム金属酸化物または酸化リチウム混合金属酸化物である請求項1記載のカソード物質。

6. 前記リチウムイオン伝導体は、リチウム金属酸化物またはリチウム混合金属酸化物であり、その遷移金属が周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、

VIII属とアルミニウム、硼素からなるグループから選ばれたものである請求項1記載のカソード物質。

7. 前記リチウムイオン伝導体は、リチウム、コバルトの二酸化物 (LiCo

oO₂)、リチウム、コバルト、ニッケルの酸化物 (LiCo_xNi_{1-x}O₂)、リチウム、アルミニウムの二酸化物 (LiAlO₂) とリチウム、アルミニウム、ニッケルの酸化物 (LiAl_xNi_{1-x}O₂) とその混合物のグループから選ばれる請求項1記載のカソード物質。

8. 前記リチウムイオン伝導体は、リチウム、コバルトの二酸化物 (LiCoO₂)、リチウム、コバルト、ニッケルの酸化物 (LiCo_xNi_{1-x}O₂)、リチウム、アルミニウムの二酸化物 (LiAlO₂)、リチウム、アルミニウム、ニッケルの酸化物 (LiAl_xNi_{1-x}O₂) とその混合物のグループから選ばれる請求項2記載のカソード物質。

9. 前記リチウムイオン伝導体は、リチウム、コバルトの二酸化物 (LiCoO₂)、リチウム、コバルト、ニッケルの酸化物 (LiCo_xNi_{1-x}O₂)、リチウム、アルミニウムの二酸化物 (LiAlO₂)、リチウム、アルミニウム、ニッケルの酸化物 (LiAl_xNi_{1-x}O₂) とその混合物からなるグループから選ばれる請求項3記載のカソード物質。

10. 前記リチウムイオン伝導体は、リチウム、コバルトの二酸化物 (LiCoO₂)、リチウム、コバルト、ニッケルの酸化物 (LiCo_xNi_{1-x}O₂)、リチウム、アルミニウムの二酸化物 (LiAlO₂)、リチウム、アルミニウム、ニッケルの酸化物 (LiAl_xNi_{1-x}O₂) ($x > y$) とその混合物からなるグループから選ばれる請求項4記載のカソード物質。

11. 前記リチウムイオン伝導体は、厚みが約0.5nmから約5000nmであるLiCo_xNi_{1-x}O₂であり、そこで $y < 0.9$ に対して $x > y + 0$

.1であり、コアーとしてのリチウム、ニッケルの二酸化物に対しては $x > 0.1$ である請求項4記載のカソード物質。

12. 前記リチウムイオン伝導体は、厚みが約1nmから約500nmであるLiCo_xNi_{1-x}O₂であり、そこで $y < 0.9$ に対して $x > y + 0.1$ であり、コアーとしてのリチウム、ニッケルの二酸化物に対しては $x > 0.1$ である請求項4記載のカソード物質。

13. 再充電可能なアルカリ金属電気化学的電池に使用される粒子電極物質

であって、各粒子は、

挿入電極として機能するアルカリ金属-遷移金属酸化物コアと、

前記コアと接触し、電子伝導特性を有し、前記コアを安定化する機能とそれによってあらかじめ前記電極物質に所定の電気化学的特性を賦与するアルカリ金属イオン導電体と、

を含むことを特徴とする粒子電極物質。

14. 前記アルカリ遷移金属酸化物コアの遷移金属は、周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII属からなるグループから選ばれた1あるいはそれ以上の金属である請求項13記載の電極物質。

15. 前記コア物質遷移金属は、ニッケル、マンガン、コバルト、クロミウム、バナジウム、チタニウム、鉄とその混合物からなるグループから選ばれたものである請求項13記載の電極物質。

16. 前記コア物質は、 $MNi_{1-x}Co_xO_2$ ($x > 0$ でMはアルカリ金属)の型を持つアルカリ金属、ニッケルの二酸化物、アルカリ金属、ニッケル、コバルトの二酸化物とその混合物である請求項13記載の電極物質。

17. 前記アルカリ金属イオン伝導体は、

金属が周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII属とアルミニウム、硼素からなるグループから選ばれたアルカリ金属-金属酸化物またはアルカリ金属混合金属酸化物である請求項13記載の電極物質。

18. 前記アルカリ金属イオン伝導体は、アルカリ金属、コバルト、ニッケル、マンガン、クロミニウム、アルミニウム、酸化硼素とその混合物からなるグループから選ばれたアルカリ金属-金属酸化物またはアルカリ金属混合金属酸化物である請求項13記載の電極物質。

19. 前記アルカリ金属イオン伝導体は、アルカリ金属、コバルトの二酸化物(MC_oO_2)、アルカリ金属、コバルト、ニッケルの酸化物($MC_o_xNi_{1-x}O_2$)、アルカリ金属、アルミニウムの二酸化物(MA_lO_2)、アルカリ金属、アルミニウム、ニッケル酸化物($MA_l_xNi_{1-x}O_2$)及びその混合物からなるグループから選ばれたものである請求項13記載の電極物質。

20. 前記アルカリ金属イオン伝導体は、アルカリ金属、コバルトの二酸化物 (MCoO_2)、アルカリ金属、コバルト、ニッケルの酸化物 ($\text{MCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$)、アルカリ金属、アルミニウムの二酸化物 (MAlO_2)、アルカリ金属、アルミニウム、ニッケルの酸化物 ($\text{MiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$) とその混合物からなるグループから選ばれたものである請求項14記載の電極物質。

21. 前記アルカリ金属イオン伝導体は、アルカリ金属、コバルトの二酸化物 (MCoO_2)、アルカリ金属、コバルト、ニッケルの酸化物 ($\text{MCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$)、アルカリ金属、アルミニウムの二酸化物 (MAlO_2)、アルカリ金属、アルミニウム、ニッケルの酸化物 ($\text{MiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$) とその混合物からなるグループから選ばれたものである請求項15記載の電極物質。

22. 前記アルカリ金属イオン伝導体は、アルカリ金属、コバルトの二酸化物 (MCoO_2)、アルカリ金属、コバルト、ニッケルの酸化物 ($\text{MCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$)、アルカリ金属、アルミニウムの二酸化物 (MAlO_2)、アルカリ金属、アルミニウム、ニッケルの酸化物 ($\text{MiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$) とその混合物からなるグループから選ばれたものである請求項16記載の電極物質。

23. 再充電可能なりチウム電気化学的電池に使用される、各粒子が挿入電極として機能する酸化リチウム遷移金属酸化物コアと前記コアと接触し電子伝導特性を有し前記コアを安定化する機能とそれによってあらかじめ前記電極物質に所定の電気化学的特性を賦与するリチウムイオン導電体とを含む、安定化された粒子カソード物質を調製する方法であって、

LiNiO_2 と $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0$) からなるグループから選ばれるコア物質を調製する工程と、

硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、とその混合物からなるグループから選ばれた金属化合物を含む水溶液と前記コア物質とを混合する工程と、

前記コア上にリチウムイオン伝導体を形成し、それにより前記安定化したカソード物質を生産するにた温度で反応物を加熱する工程と、

を含む方法。

24. 前記反応物を約300℃から1000℃の間の温度で加熱する請求項23記載の方法。

25. 前記反応物を約600℃から900℃の間の温度で加熱する請求項23記載の方法。

26. 硝酸リチウムを前記水溶液に混合することを含む請求項23記載の方法。

27. 再充電可能なリチウム電気化学的電池に使用される、各粒子が挿入電極として機能する酸化リチウム遷移金属酸化物コアと前記コアと接触し電子

伝導特性を有し前記コアを安定化する機能とそれによってあらかじめ前記カソード物質に所定の電気化学的特性を賦与するリチウムイオン導電体とを含む、安定化された粒子カソード物質を調製する方法であって、

LiNiO_2 と $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0$) 及びその混合物からなるグループから選ばれるコア物質を調製する工程と、

コバルトの酸化物と水酸化コバルトからなるグループから選ばれた金属化合物のスラリーで前記コアをコーティングする工程と、

前記コア上にリチウムイオン伝導体を形成し、それにより前記安定化したカソード物質を生産するにたりる温度で、そのコーティングされたコアを加熱する工程と、

を含む方法。

28. 反応物を約300℃から1000℃の温度で加熱する請求項27記載の方法。

29. 反応物を約600℃から900℃の温度で加熱する請求項27記載の方法。

30. リチウム酸化物を形成する反応条件下前記金属化合物と分解可能なリチウム含有水溶液とを混合することを含む請求項29記載の方法。

31. 請求項10の方法で生産される再充電可能な電気化学的電池に使用される粒子カソード物質。

【発明の詳細な説明】

再充電可能なバッテリーの電極物質とその調製

発明の分野

この発明はリチウムイオンバッテリー系において、酸化リチウム化されたカソード物質を使用したことと、その調製方法について詳述する。

発明の背景

リチウム遷移金属酸化物粉末、ことにリチウムと3価のコバルトの二酸化物は、再充電可能なリチウムイオン電気化学電池の陽極（カソード）にとって重要なカソード物質である。遷移金属酸化物は実際に、連続数百回の充放電サイクルに耐える性能を維持する為、特別の物理的型態学的、化学的特性が要求される。

一般的に、バッテリー仕様に対する粉末への要求は高純度であること、均一性であること、粒径が整っていること（1～50ミクロン）、さらに表面積が小さいこと（ $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下）などである。

酸化リチウム化された（lithiated）遷移金属酸化物或いはカソードとなる物質の選択は、その物質が高い可逆性をもつこと、逆に言えば非可逆性が極めて小さいこと、熱安定性が高いこと、そして低コストであることにかかっている。最も普通に考えられる3つの化合物のうち、リチウムとコバルトの二酸化物は優れた熱安定性とそれに付随する高い容量をもつが極端にコストが高い。

リチウム、ニッケルの二酸化物は高性能をもち、コストも比較的低いが高容量性に欠ける。スピネル構造をもつリチウム、マンガンの二酸化物（ LiMn_2O_4 ）は3つのうちでは最も熱安定性に優れている。また比較的成本も安いが高容量性に欠ける。

新規なリチウム系の例と、その多様な調製方法についての文献は数多くある。J. B. Goodenough等によるUS特許4,302,518ではリチウムコバルトの二酸化物がリチウムとコバルトの炭酸塩の粒状混合物を大気中900℃、数時間焼成することにより調製される。

焼成の段階では目的とする製品に完全に変換することが確認される迄何回でも繰返される。結果として得られる酸化リチウム化されたコバルトの二酸化物は、

T. Ohzuku等 (J. Electrochem. Soc. 141, 2972, 1994) により報告されているように、格子定数 $a = 0.282 \text{ nm}$ 、 $c = 1.408 \text{ nm}$ をもつ六方晶系構造をもつものと解析される。

反応のパラメータは格子構造を決定するのでR. J. Gummow等にSolid State Ionics, 53-56, 681 (1992) に公開されているようにリチウムとコバルトの二酸化物はリチウムとコバルトの炭酸塩を大気中400℃で2～5日間反応させることにより格子定数 $a = 0.28297 \text{ nm}$ ($c/a = 4.90$) を持つ立方体の製品を生じる。

Lecerf等によるUS特許4,980,080には $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$ 或は $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の合成過程が記述されている。水和リチウムの水酸化物とニッケル、コバルトの酸化物の混合物が大気中600℃から800℃の範囲で加熱される。加熱は固体状態の反応が完結する迄繰返される。

J. R. Dahn等のUS特許5,264,201では酸化ニッケル或は水酸化ニッケルと過剰の水酸化リチウムとを、実質的に二酸化炭素を含まず水で酸素分圧を高めた雰囲気中で、600℃以上で加熱してリチウム、ニッケルの二酸化物を製造している。さらに、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ と $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の固溶体が再充電可能なリチウムバッテリーに適用できることと示唆している。

T. Ohzuku等はJ. Electrochem Soc. 142, 4033 (1995) で硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化アルミニウムを酸素雰囲気750℃で20時間反応させて $\text{LiNi}_{3/4}\text{Al}_{1/4}\text{O}_2$ を製造している。有利な面を言えば固体状態の反応による製品はリチウム、ニッケルの二酸化物自体よりも高い安定性を有するが、悪い面を言うと再充電可能な容量が小さい点にある。安定性を改良する為に必要な $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 化合物中の必要にして最少のコバルト量が重要である。これがまた大変高価である。

再充電可能なリチウムバッテリーに現在使われているリチウム遷移金属酸化物には2つの共通した問題点がある。その1つは熱安定性にとほしいこと、他方は活性を失う割合が早いことである。ことに150mAh/g以上での可逆容量の

繰返しにおいて著しい。3.0V以上の平均放電量で約200mAh/gの可逆

容量で繰返す時、極めて良好に安定性を立証しているリチウムカソード物質は優位な立場にある。

リチウムイオンバッテリー系の製品担当者は同じ時間の間に、安全な操作で最大の可逆容量を維持しようとする試みを行なっている。バッテリーの設計は内蔵するリチウム遷移金属酸化物が放出する酸素による出火・爆発の危険性が潜んでいることと常に考慮にいれておかなければならない。ことに最高に充電した時に起こり得る損傷を起すような反応が電池の短絡或は誤作動で温度が上がる場合に起る可能性がある。

発明の概要

この発明の第1の目的はリチウムイオンバッテリー系に使用され、高い可逆容量でサイクルする間に、特異に機能しながら熱的に、電気化学的に、型態学的に安定した酸化リチウムのカソード物質を提供することにある。

この発明のさらなる目的はリチウムが除去されたとき安定化されて留まり、改善された電気化学的特性をもつ新規な一連のリチウム化カソード物質を提供することにある。

この発明に従い、各々別個の粒子がアルカリ金属遷移金属酸化物、或は、アルカリ金属混合遷移金属酸化物コアを形成する微粒子電極物質を提供するものである。なるべくなら、アルカリ金属・遷移金属酸化物或はアルカリ金属・混合遷移金属酸化物である方がよい。

コアが外部との接触でアルカリ金属イオン伝導体となり、この伝導体が電子伝導特性をもち、前記コアを安定化する機能を発揮し、これにより、前記電極物質にあらかじめ電気化学的特性に賦与するのである。なるべくなら、その導体がリチウムイオン導体であり、また電極物質がカソード物質である方がよい。

前記コアを形づくるアルカリ金属遷移金属酸化物は目的に合った化合物から構成され、その化合物の遷移金属は周期律表のIII_b、IV_b、V_b、VI_b、VII_b、VIII属の金属から選ばれるだろう。なるべくなら、アルカリ金属遷移金属酸化物は酸化リチウム遷移金属酸化物である方がよい。

好ましい遷移金属はコバルト、ニッケル、マンガン、クロミニウム、バナジウ

ム、チタニウム、鉄或はこの混合物である。最も優先されるべきコアー組成はリチウム、ニッケルの二酸化物或は $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0$) であるリチウム、ニッケル、コバルトの二酸化物であり、また、それらの混合物である。

アルカリ金属イオン伝導体は同じもので結合しているのではなく、コーティングされた、或は表面処理されたコアー、またはコアー自体がコーティング或は表面処理されたものと考えることができる。そのような伝導体はなるべくなら、コアーの格子型態が密接にマッチングしているものを選ぶ方がよい。

アルカリ金属イオン伝導体はなるべくならリチウムイオン伝導体でアルカリ金属・金属酸化物或はアルカリ金属・混合金属酸化物である方がよい。1つそれ以上の金属は周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII属から選択される。なるべくなら、金属はコバルト、ニッケル、マンガン、クロミニウム、バナジウム、チタニウム、アルミニウム、硼素或はこの混合物がよい。

さらに好ましくは、伝導体はリチウム、コバルトの二酸化物 (LiCoO_2)、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ の型をもつリチウム、コバルト、ニッケルの酸化物、リチウム、アルミニウムの二酸化物 (LiAlO_2)、リチウム、アルミニウム、ニッケルの酸化物 ($\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$) である方がよりよい。最も好ましい例は、伝導体は、リチウム、コバルトの二酸化物 (LiCoO_2) あるいは $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ の型をもつリチウム、コバルト、ニッケルの酸化物から選ばれるだろう。伝導体中のコバルト、アルミニウムの x の値はコアー中のコバルト、アルミニウムの y よりも大きいことは重要である。このことは活性成分がコアーの中よりも物質の表面でより大きいということである。

言葉を変えて言えば、表面はコバルトリッチ（豊富）或はアルミニウムリッチ（豊富）であり、これはコアーよりも安定化に影響を与えられとされる。活性成分がより多く存在するということである。最も優先権が与えられる安定した活性成分或は元素はコバルトであると考えられる。

この発明が見出される具体的は理論の基礎はリチウムイオンの制御レベルは表面物質で維持され、そのリチウムのレベルはコアーから補充されることを確認することにある。リチウムリッチ（豊富）となる表面の貯えが系全体の安定性を維

持する。

この発明は再充電可能なりチウム電気化学的電池に使用されている微粒子からなるカソード物質の調製方法にまで枠を拡げる。この微粒子からなるカソード物質は挿入カソード (intercalation cathode) として機能し、また前記コアーに接触してリチウムイオン伝導体として機能する酸化リチウム遷移金属酸化物から成立っている。前記伝導体は電子伝導特性を有し、かつあらかじめ前記カソード物質に電気化学的特性を賦与する前記コアーを安定にする機能を有している。以下にその調製方法につき述べる。

まず LiNiO_2 或は $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0$) またはこの混合物から作られるコアー物質を調製する。硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、或はこれらの混合物から選ばれた金属化合物を含む水溶液と前記コアー物質及び必要に応じて、コアーによって供給されるリチウム源を多くしたり、または置き換えたりする為に加えるリチウム含有塩たとえば硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウムを混合する。

このあと前記コアー上にリチウムイオン伝導体を形成し、前記安定したカソード物質を生成させるに足る温度で反応物を加熱する。その温度範囲はなるべくなら $300^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ であるが、より好ましくは $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ がよい。

2つ目は、再充電可能なりチウム電気化学的電池に使用されている微粒子からなるカソード物質の調製方法である。この微粒子からなるカソード物質の各粒子は挿入カソードとして機能し、この前記コアーに接触してリチウムイオン伝導体として機能する酸化リチウム遷移金属酸化物から成立っている。前記伝導体は電子伝導特性を有し、かつあらかじめ前記カソード物質に電気化学的特性を賦与する前記コアーを安定化する機能を有している。以下にその調製方法を述べる。

まず LiNiO_2 或は $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0$) またはこの混合物で作られたコアー物質を調製する。硝酸リチウム、炭酸リチウム、或は水酸化リチウムまたはこの混合物と他に添加剤として酸化コバルト、水酸化コバルトから選んだ金属化合物を含んだ水溶液で前記コアーをコーティングする。そののち、前記コアー上にリチウムイオン伝導体を形成し、前記安定したカソード物質を生成するに足る温度で反応物質を加熱する。

図の簡単な説明

この発明は詳細な説明と以下の実施例及び付随する図を参照すれば十分に理解される。

図1は、3つの酸化リチウム遷移金属化合物、その1つはコーティングしていないリチウム、ニッケルの二산화物と他の2つはこの発明の方法に従いコーティングされたりチウム、ニッケルの二산화物をサイクル数に対応する容量でプロットした図である。初期容量は約150 mA h/gである。

図2は、2つの酸化リチウム遷移金属化合物で、1つはコーティングしていないリチウム、ニッケルの二산화物と他方はこの発明の方法に従いコーティングされたりチウム、ニッケルの二산화物をサイクル数に対する容量でプロットした図である。初期容量は約200 mA h/gである。

図3はコーティングしていないリチウム、ニッケルの二산화物と、リチウム、ニッケルの二산화物とリチウム、コバルトの二산화物を単に物理的に混合したものの、及びこの発明の方法に従い表面処理されたりチウム、ニッケルの二산화物についてそれぞれのX線回折のパターンを示した。

図4 aと4 bはリチウム、ニッケルの二산화物につき、コーティングしていないもの、コーティングしてあるものについて3500倍における顕微鏡写真を示した。

図5はスパッタリング時間に対するニッケルとコバルトの濃度の線図である。
好ましい実施例の説明

添付した図を参照して、安定化した酸化リチウムカソード物質と、その調製方法を説明する。具体的な例については酸化リチウムカソード物質という言葉で説明するが、この発明はそれに限定するものではなく、一般のアルカリ金属電極物質に迄拡大されることを理解すべきである。

微粒子からなるカソード物質は広く酸化リチウム金属酸化物或はカソード活性物質として機能するリチウム挿入化合物であるリチウム混合金属酸化物から成立っている。そのコアは、コアを安定するリチウムイオン伝導化合物により表面処理ないしはコーティングされている。これにより電池の電気化学的性能を改

良し得る。

コーティングは広くコアをカプセルで包み込むようなものとして物理処理ないしは表面処理と解釈されるかも知れない。表面処理はイオン注入、分子内部拡散或はそれに類似するような化学反応を含むと理解されるべきである。正確な反応機構と反応構造が現時点で未知であるので高まった電気化学的特性によって観察できる。コアの表面処理或はコーティングによって、それらの事象が起っていることを知るのみである。

安定化されるということは電極物質を型態学的に、電気化学的に、熱的に安定化されることの全てによるか或はそれらのどれかによるかを意味する。十分に活性な成分が特別の表面要求にとって安定化を確実にする為に存在するということは重要である。活性化は典型的なコバルト、アルミニウム或はそれに類似したものによることを意味する。

活性化には電池の電解質と電極物質間の反応を禁止することが或は高い放電状態で電池内に酸素の放出を減少することが有効である。また活性化は電極物質が電池内での使用の前に空気にふれる時、電極物質と空気間の反応を禁止することでも有効である。

コア物質は目的に合ったアルカリ金属・金属酸化物或はアルカリ金属・混合金属酸化物から選ばれる。なるべくなら、粒子の寸法が1～50ミクロンである酸化リチウム金属酸化物或は酸化リチウム混合金属酸化物の方がよい。1ヶ以上の金属が周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII属から選ばれるのがよい。なるべくなら、そのような金属はコバルト、ニッケル、マンガン、クロミニウム、バナジウム、チタニウム、鉄或はその混合物である方がよい。

元素のアルミニウムまたは硼素はその特性を改良する為に、コアに添加剤として加えられる。最も優先権に選ばれるコア組成はリチウム、ニッケルの二酸化物或は $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0$) の型をもつリチウム、ニッケル、コバルトの二酸化物或はその混合物である。

例を挙げると、コアとしてリチウム、ニッケルの二酸化物を利用する時選ばれるコア物質は我々の未完ではあるが、US特許出願番号08/510, 42

1に開示されているものとなるだろう。なお、この特許出願はここで引用されている。

リチウムイオン伝導体は酸化リチウムの次の世代を荷ない、コアーを安定化する機能を有し、熱的に、電気化学的により、安定なコーティングとなるだろう。伝導体に要求される重要な特性は、高いリチウムイオン伝導性と生来の資質である電子伝導性である。そのような伝導体はなるべくならコアーの格子型態が整合するものを選ぶ方がよい。その伝導体は多分、酸化リチウム金属酸化物或は酸化リチウム混合金属酸化物から成るであろう。

そのような金属は周期律表のIIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII属から選ばれるだろう。なるべくなら、そのような金属はコバルト、ニッケル、マンガン、クロミニウム、バナジウム、チタニウム、アルミニウム、硼素、鉄或はその混合物がよい。

さらに好ましくは、伝導体はリチウム、コバルトの二酸化物 (LiCoO_2)、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ の型を持つリチウム、コバルト、ニッケルの酸化物、リチウム、アルミニウムの二酸化物 (LiAlO_2)、リチウム、アルミニウム、ニッケルの酸化物 ($\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$) がよい。

もっと具体的に述べると、伝導体はリチウム、コバルトの二酸化物 (LiCoO_2) か $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ の型を持ち $x > 0$ で $x > y$ であるリチウム、コバルト、ニッケルの酸化物である。

伝導体には1つ以上のコーティングが施され得ることが重要である。さらに、コーティングの厚みは単分子層レベルからミクロンレベルに至る範囲で許容できる。厚みの選択は、その技量によることは明らかだが、コアーそれぞれの組成、要求される電気化学的特性、安全性、コストに依存する。

たとえば、表面に付くコバルト量がニッケル量の0.3%で、コアー粒子の大きさが約 $10\ \mu\text{m}$ であるなら、リチウムイオン伝導体の厚みは $10\ \text{nm}$ のオーダーである。もし同じ量のコバルトがすでに表面上に存在し、コアーの粒子径が約 $1\ \mu\text{m}$ であれば、リチウムイオン伝導体の厚みは $1\ \text{nm}$ のオーダーでよい。リチウム、ニッケルの二酸化物とリチウム、ニッケル、コバルトの二酸化物の格子定数は $0.5\ \text{nm}$ であるから単位当りの格子の厚みは $0.5\ \text{nm}$ のオーダーにある

。

表面の最初の格子単位の層の化学量が増加することはその表面特性が変化することを意味する。そこでリチウムイオン伝導体の厚みは単位当りの格子層と同じである。即ち0.5 nmである。他方、リチウムイオン伝導体の容積はコアの容積よりも実質的に少ない、そこで、もしコアの粒子径が約50 μm であるなら、リチウムイオン伝導体の厚みは約5 μm (5000 nm)である。

固溶体である $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の熱安定性と電気化学特性は x またはコア量に依存する。もし x が0.1 或はそれ以下に変わると電気化学特性の変化が測定可能となる。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の熱安定性の変化は x が0.1 或は0.1 よりさらに少なくても容易に測定可能である。もし表面のコバルト量 x が0.1 に対して増加する程豊富であるか或は $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の中にコバルトが少ない場合、より安定した表面が形成されコアの安定性が確立される。

複数のコーティング技術が利用され、その技術でリチウムイオン伝導体がりチウム挿入化合物の上にコーティングされる。リチウムイオン伝導体はコーティング前に製造されることもあれば、交互に行われて、その場で伝導体が形成される。

具体例として、コーティング過程ではまず化学量論的なコバルト塩の量と目的とするコーティング化合物を形成し反応するリチウム塩を用意する。この化合物を水で溶解し、コア物質と混合してスラリーを作る（場合によってはコア中に円滑に反応するに足る充分なりチウムが存在するので、この反応の為にはリチウム塩を準備する必要はない）。

そのスラリーをコア粒子をコーティングする為にほぼ150℃のオーブンで乾燥する。コーティングされた粒子は、目的とするコーティングを形成する為に酸素気流中で2時間750℃の炉で反応する。炉の処理後はばらばらにしてスクリーンにかける。

もう1つの方法は、不溶性のコバルト化合物たとえば酸化コバルトまたは水酸化コバルトと分解して酸化リチウムとなるようなりチウム含有溶液を混合して用い、反応条件下で、まずコアを被覆し、そしてその場で反応させて目的とする被覆を形成する。

実施例 1

コーティングされていないリチウム、ニッケルの二酸化物（サンプル 1）が次の方法で調製された。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 463.5 g、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 230.7 g、 KOH （約 15% の水を含む）35.1 g をモルタルで混合接合し、乳鉢ですりつぶした。この時の $\text{Ni} : \text{Li} : \text{K}$ の原子割合は 1.0 : 1.1 : 0.11 である。

その混合物を酸素気流中で 2 時間、750℃ で加熱した。加熱後その物質を水洗いし、水酸化カリと過剰の水酸化リチウムを除去した。この後、150℃ のオーブンに 4 時間静置し、水を除去した。この物質を粉碎し、400 メッシュスクリーン（タイラーシリーズ）を通して *Microtrac* 測定により粒子径 10 ミクロンの LiNiO_2 粉を調製した。SEM の結果は図 4 a に示したように粒子径がほぼ 10 ミクロンの結晶体であることがわかった。

実施例 2

第 1 のコーティングしたリチウム、ニッケルの 2 酸物化合物（サンプル 2）を以下の手法で調製した。

LiNiO_2 （サンプル 1）25 g を $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.5 g と LiNO_3 0.825 g を含む水溶液で混合し、 $\text{LiNiO}_2 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{LiNO}_3$ のモル比が 1.0 : 0.033 : 0.046 となるスラリーを作った。このスラリーを振とうし、約 120℃ に加熱して水を除去した。この物質を酸素気流中、2 時間、750℃ の炉で加熱した。熱処理に続きこの物質を粉碎し、400 メッシュの篩を通した。

SEM の観察ではサンプル 1 とサンプル 2（図 4 a と 4 b）では粒径で大きな違いはなかった。しかし粒子表面の変異が観察された。また表面には全ニッケル量に対し重量でほぼ 3.3% のコバルトが存在すると考えられた。通常層から作る LiCoO_2 （ $a = 0.2814 \text{ nm}$ $c = 1.408 \text{ nm}$ ）は X 線回折で見出せなかった。さらに表面分析によると、バルクよりもリチウム、ニッケルの 2 酸物の表面で高いコバルト量を検出した。

実施例 3

第2のコーティングしたリチウム、ニッケルの二酸化物（サンプル3）は実施例2に概説した手法に準じて調製した。

サンプル1の25 gを LiNiO_2 ： $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の割合が1.0：0.0033とするようなスラリーを調製する為に、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 gを含む水溶液と混合した。

サンプル2と同じように表面の変異が生じた。表面のコバルト量はほぼ0.33%と考えられた。

実施例4

カソード、セパレータ、アノード、電解質を有する電気化学的電池を製作した。市販2325貨幣形電池金具をスペーサとスプリングと正しいスタック圧により調製した。カソードは90重量%のリチウム遷移金属酸化物の重量と9重量%のスーパーカーボンブラックとシクロヘキサンに溶けた1重量%のエチレンプロピレンジエンポリマーを混合して作られた。そのスラリーをアルミホイル上に拡げ乾燥させた。カソードペーストの適用範囲は 20 mg/cm^2 でカソード面積は 1.25 cm^2 である。

電解質はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（25：25：50）に LiBF_4 1重量モルである。

リチウム金属をアノードに用い、セパレータはCelgard 3500を用いた。充電量は20時間で LiNiO_2 から引き抜かれるリチウム $x=0.5$ に調製された。放電量は10時間で $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ に挿入されるリチウム $x=0.5$ に調製された。

実施例5

この実施例はサンプル1、2、3の各々のサイクル寿命に対する相対的な充電容量を説明する。

サンプル4で述べた電池は4.15 Vに充電され、上記で述べた電流密度で3.0 Vで放電された。

3つのサンプルの初期容量は全て 150 mAh/g である。その結果は図1に示されているように、△印がサンプル1のサイクル性能を示している。○印はサ

ンプル2の性能であり、◇印はサンプル3のサイクル寿命の性能を示している。

実施例6

この実施例はサンプル1とサンプル2の各々のサイクル寿命に対する相対容量を説明する。

実施例4で述べた如く、電池は4.25Vで充電され、上記電流密度で3.0Vに放電された。2つのサンプルの初期容量は全て約200mA h/gである。結果は図2に示され、再び△印でサンプル1のサンプル性能を示し、○印はサンプル2のサンプル寿命である。

実施例7

サンプル1と2は酸素分圧無しで900℃以上で加熱された。

サンプル2は約800℃で熱分解した。これに対してサンプル1は約780～798℃で分解した。このようにサンプル2はサンプル1以上に改良された熱分解性を示した。

実施例8

この例はサンプル1と2のモル比が $\text{LiNiO}_2 : \text{LiCoO}_2 = 1.00 : 0.033$ であるリチウム、ニッケルの二酸化物とリチウム、コバルトの二酸化物の物理混合したものについてのX線回折パターンを描いたものである。

図3aと3bにおいて、サンプル1は長い破線で、サンプル2は短い破線で、そして物理混合したものは実線で描かれている。全てのピーク強度は相対的な結果を得るように同じスケールでプロットされている。

図3aは LiNiO_2 と LiCoO_2 の(101)ピークの領域を示し、図3bは同じ化合物の(104)ピークの領域を示している。明らかに図中2で示されている $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x > 0$)層の存在がサンプル2に存在するこ

とを確証している。

またリチウム、コバルトの二酸化物は1で示されている最強のピークがリチウム、ニッケルの二酸化物のものである。

実施例9

この例はコーティングの化学量が意のままに制御できることを説明する。

$\text{LiNiO}_2 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{LiNO}_3$ のモル比で 1.0 : 0.016 : 0.016 : 0.046 となるスラリーを作る為に、サンプル 1 の 2.5 g を $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.25 g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.25 g、 LiNO_3 0.825 g を含む水溶液と混合した。スラリーは実施例 2 に準拠して処理された。

粒子の表面に $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の形成が LiNiO_2 の表面で起きていることを示唆する変化が見出された。反応する濃度を選択することで x の値を制御し、結果として表面のコバルト量を制御することが可能である。

実施例 10

この実施例では LiNiO_2 の表面にあるコバルト量が機能の損傷割合を少なくすることを示すことも含む。さらに、 LiNiO_2 粒子の表面にコーティングして $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ を作る出発物質として酸化コバルトと水酸化リチウムが使用されることを実証する。

サンプル 1 の 2.5 g と酸化コバルト (コバルト量を 62.5% 持つ $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の 1.21 g と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 0.537 g を $\text{LiNiO}_2 : \text{Co} : \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ のモル比が 1.0 : 0.05 : 0.05 となるスラリーを作る為に若干の水で混合した。その混合物は実施例 2 に準拠して処理された。

X 線回折は 2 つの観察可能な層、即ち大きな LiNiO_2 の層と小さな LiCoO_2 の層の存在を示した。作られたサンプルは実施例 4 で述べた電気化学的電池のカソード物質として試験された。

4.25 V と 3.0 V のサンプルサイクルを約 200 mAh/g に近い初期容量において、機能消失割合はコーティングしていないリチウム、ニッケルの二酸

化物のそれよりも低いことを見出した。SEM の観察では 3 つの粒子型の存在を示した。第 1 の結晶型は実施例 1 のリチウム、ニッケルの二酸化物に似ている。第 2 の型はリチウム、コバルトの二酸化物である。第 3 の型は出発物質であるオリジナルなリチウム、ニッケルの二酸化物の表面変異即ち成長を示した。

実施例 11

この例ではリチウム、ニッケルの二酸化物のサイクル安定性がコーティング膜

中のアルミニウムの存在で改善できることを示す。

サンプル1の25 gを $\text{LiNiO}_2 : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{LiNO}_3$ のモル比が1.0 : 0.02 : 0.02であるスラリーを作る為に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.875 g LiNO_3 0.3445 gを含む水溶液で混合した。混合物は実施例2に準拠して処理した。

結果として生じた物質を前述した電池で試験した。約190 mAh/gの可逆充電容量が3 Vと4.25 Vの間のサイクルで観察された。しかし、機能消失割合はコーティングしていないリチウム、ニッケルの二酸化物よりも低かった。

実施例12

コバルト濃度が表面層で高く、さらにカソード物質体中よりもその薄い表面層で高いことを示す。

サンプル2の表面でのニッケルとコバルトがオージェ (Auger) 分析で測定された。オージェ分析計はPerkin-Elmer Model PHI-600™ scanning Auger microprobeを用いた。1 μm のスポットサイズに絞られた10 kV電子ビームがこの試験に使われた。スパッタリングは $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の面積はラスター (走査光点の軌跡) する3 kV Ar+イオンビームを用いた。これらの条件下でスパッタ比は27 nm/minと決められた。

図5はAuger depth profileで測定したサンプル2の1粒子についてのスパッタリング時間に対するニッケルとコバルトの濃度プロフィールを示している。もう1つの粒子についても同じニッケルとコバルトの濃度プロ

フィールを示している。ニッケルとコバルトを合わせた濃度は100%である。2分間のスパッタ時間は表面からの深さ約54 nmに一致した。明らかに、表面におけるコバルトとニッケルの割合が55 : 45であった。

表面から2.7 nm (スパッタ時間は0.1分)の深さにおいて格子定数Cと同じオーダーでコバルトとニッケルの割合は50 : 50であった。5.4 nmと54 nmの間 (0.2分と2分の間)ではコバルトとニッケルの割合は22 : 78とゆっくり減少した。

サンプル2の全コバルトは全ニッケルの約3.3%である。この故に、コバルトの濃度はバルクよりもその表面で著しく高くなっている。ことに表面から約3nmの薄層において顕著である。このようにコバルトは主として表面に分布している。

添付した諸請求の範囲の項で定義するように、この発明の範囲とその限界を越えることなく、説明し例示した発明の具体例の変更がなされることを理解して頂きたい。

【図1】

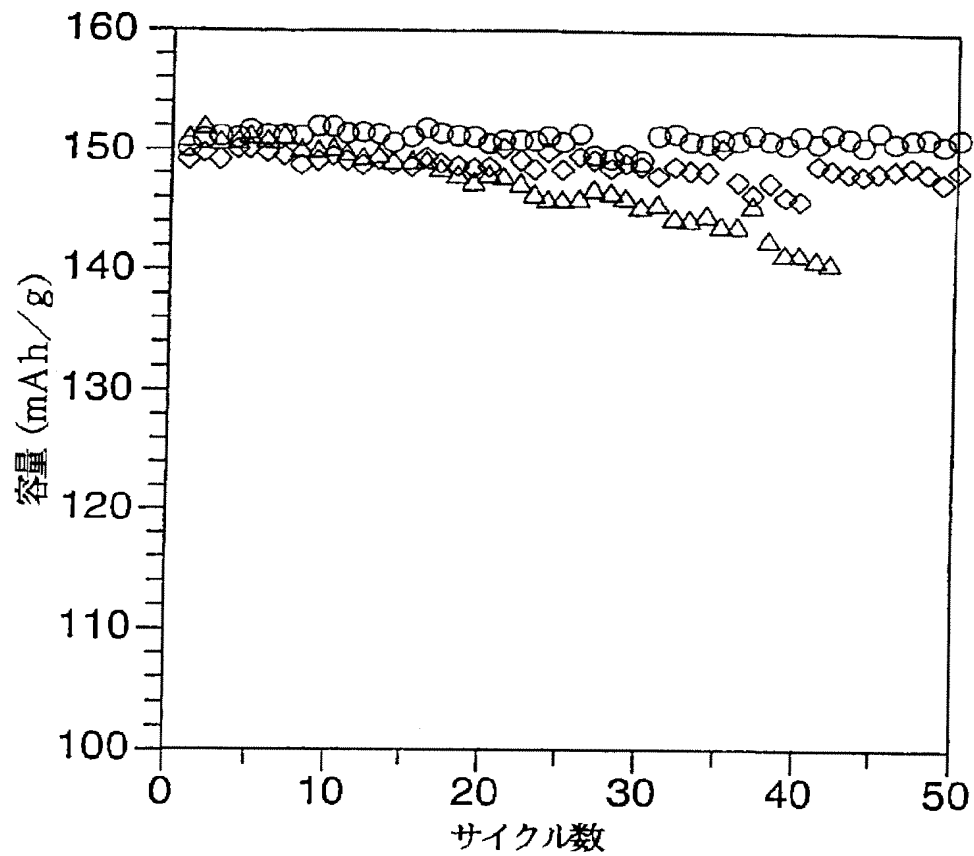


FIG. 1

【図2】

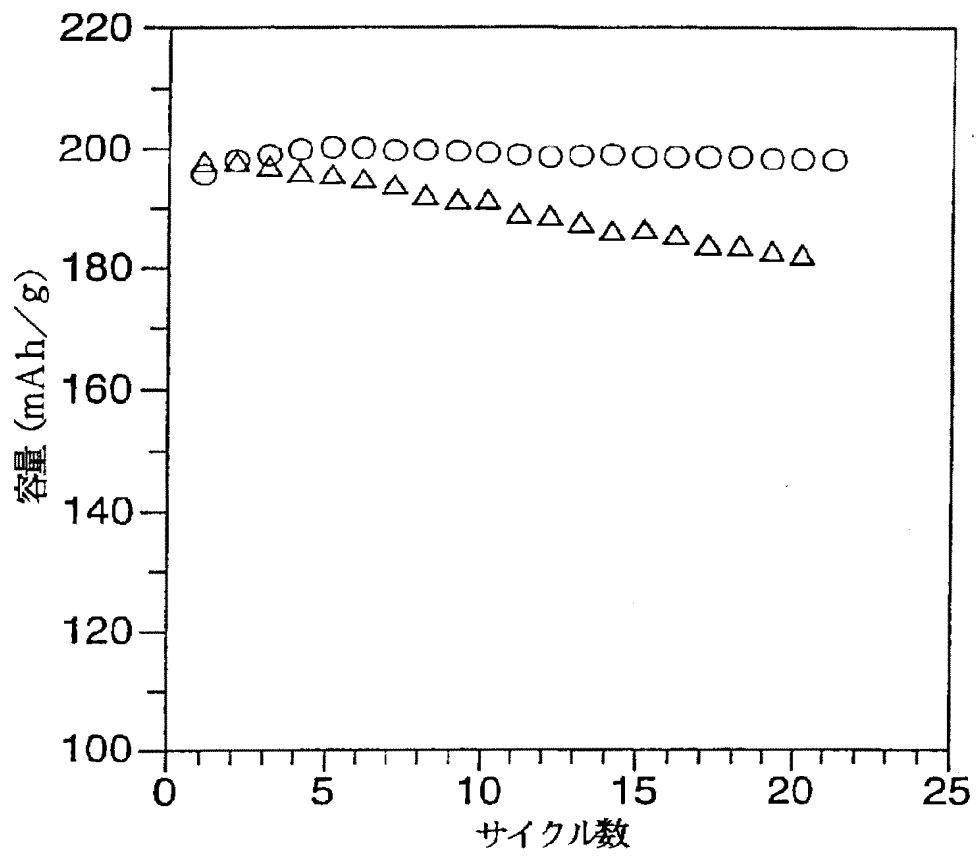


FIG. 2

【図3】

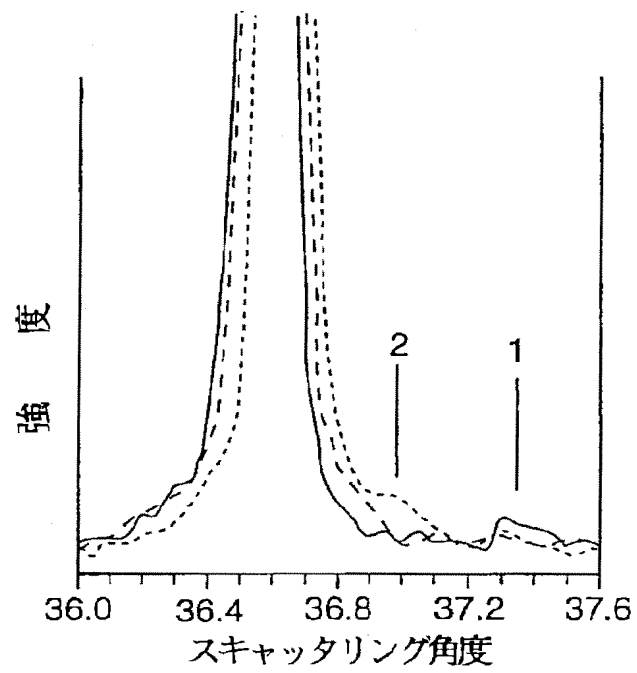


FIG. 3A

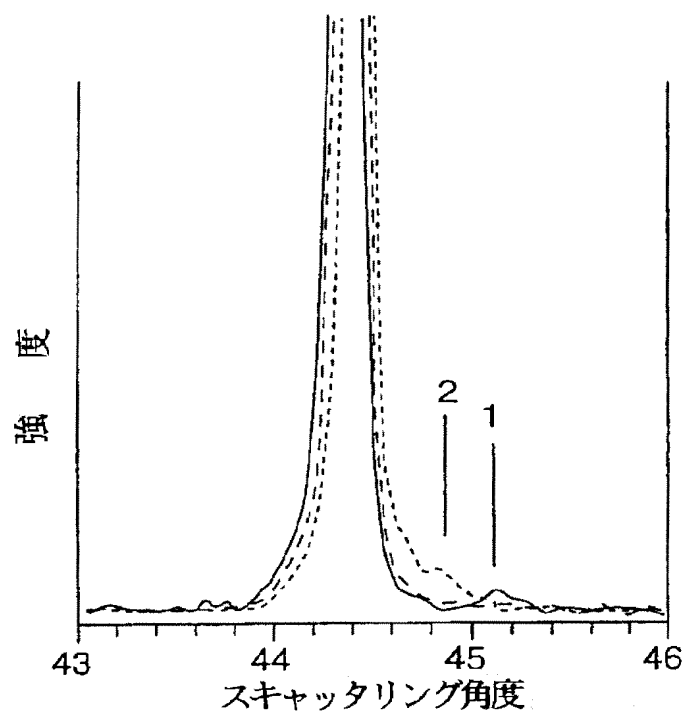


FIG. 3B

【図4】

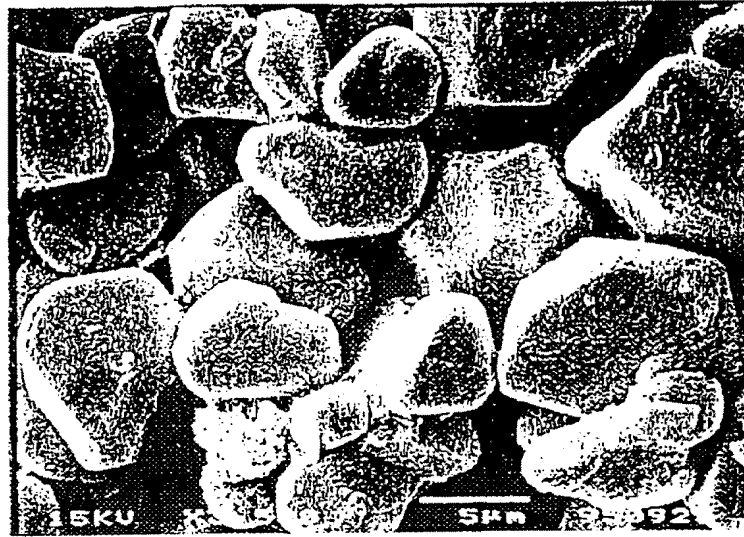


FIG. 4 A.



FIG. 4 B.

【図5】

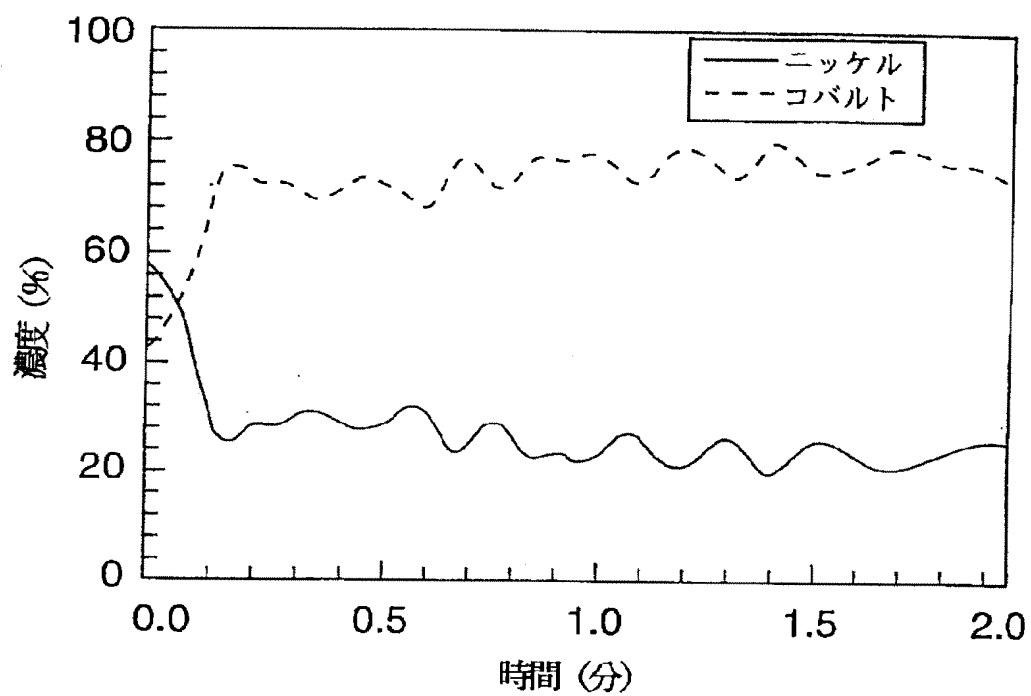


FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/CA 97/00398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 H01M4/48 H01M4/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 511 632 A (SONY CORP.) 4 November 1992 see page 6, line 28 - page 8, line 15; claims 1,2	1-3,5,6, 13-15, 17,18
E	EP 0 789 410 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13 August 1997 see claim 1	1-3, 13-15
X	EP 0 345 707 A (SAFT SA) 13 December 1989 see claim 1	1-10, 13-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 September 1997		30.09.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 EV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Andrews, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 97/00398

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 511632 A	04-11-92	JP 4329267 A JP 5013082 A	18-11-92 22-01-93
EP 0789410 A	13-08-97	NONE	
EP 0345707 A	13-12-89	DE 68927688 D DE 68927688 T JP 2040861 A US 4980080 A	06-03-97 15-05-97 09-02-90 25-12-90